

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

94S0826-CRI<sup>i</sup> IDS

(2-2-4) Prior art document 1 (Jpn. Pat. Appln. KOKAI

Publication No. 2-229476) discloses the following:

(Disclosure 1) Claims 1 and 2 disclose "a buffer layer formed of aluminium nitride (AlN) and provided on a sapphire substrate, said buffer layer being grown at a temperature from 400 to 900°C until it has a thickness in the range of 100 to 500Å, and having a wurtzite structure wherein an amorphous crystal contains microcrystal particles and polycrystalline particles in a mixed state.

(Disclosure 2) The upper right column on page 4 of the publication reads "the N layer 52 is in the pit-generated state when the buffer layer 51 is not thicker than 100Å. The N layer 52 is in the same state when the buffer layer 51 is not thinner than 500Å. To obtain an N layer with improved crystallinity, therefore, the thickness of the AlN buffer layer 51 is preferably within the range of 100 to 500Å.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-229476

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日

H 01 L 33/00  
21/205  
21/86A 7733-5F  
7739-5F  
7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

⑯ 特 願 平1-50458

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

⑱ 発 明 者 真 部 勝 英 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 加 藤 久 喜 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑱ 発 明 者 赤 崎 勇 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

⑱ 発 明 者 平 松 和 政 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

⑱ 発 明 者 天 野 浩 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑲ 出 願 人 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

⑲ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 藤 谷 修

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$  を含む) を気相成長させる方法において、

サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$  を含む) を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

(2) サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体 膜 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$  を含む) を有する発光素子において、

$N$ ;  $x=0$  を含む) を有する発光素子において、

前記サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$  を含む) を成長させることを特徴とする発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体の製法及び発光素子の構造に関する。

## 【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$  を含む) 薄膜をサファイア基板上に気相成長させることや、その窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を発光層とする発光素子が研究されている。

## 特開平2-229476(2)

窒化ガリウム系化合物半導体の単結晶ウエハーが容易に得られないことから、窒化ガリウム系化合物半導体をそれと格子定数の近いサファイア基板上にエピタキシャル成長させることが行われている。

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、サファイアと発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体との格子不整合や、ガリウムと窒素の蒸気圧が大きく異なるため、良質な窒化ガリウム系化合物半導体結晶が得られないという問題があり、このため、青色発光の発光効率の高い発光素子が得られなかった。

したがって、本発明は、上記の問題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させると共に発光効率の高い青色の発光素子を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための第1発明の構成は、

酸とする。

## 【作用及び効果】

サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設けたため、そのバッファ層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が良くなった。又、本発明の発光素子は、同様な構成のバッファ層を設けたため、青色発光特性が改善された。

## 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明を実施するための気相成長装置の構成を示した断面図である。

石英管10はその左端でリング15でシールされてフランジ14に当接し、裏面材38と固定具39を用い、ボルト46、47とナット48、49等により数箇所にてフランジ14に固定され

有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜(AI<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N;I=0を含む)を気相成長させる方法において、サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、そのバッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(AI<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N;I=0を含む)を成長させることを特徴とする。

又、第2発明の構成は、サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体薄膜(AI<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N;I=0を含む)を有する発光素子において、前記サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(AI<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N;I=0を含む)を成長させることを特

ている。又、石英管10の右端はリング40でシールされてフランジ27に螺子締固定具41、42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガスを導くライナー管12が配設されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固設された保持プレート17で保持され、その他端16の腔部18は保持脚19で石英管10に保持されている。

石英管10のX軸方向に垂直なライナー管12の断面は、第2図～第5図に示すように、X軸方向での位置によって異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では円形であり、下流側(X軸正方向)に進むに従って、断面に垂直な方向(Y軸方向)を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向に縮小された楕円形状となり、セセクタ20を配置するやや上流側のA位置では上下方向(Z軸)方向に長くY軸方向に長い偏平楕円形状となっている。A位置におけるIV-V矢視方向断面図における開口部のY軸方向の長

## 特開平2-229476(3)

さは7.0cmであり、Z軸方向の長さは1.2cmである。

ライナー管12の下底部には、サセプタ20を収容するX軸に垂直な断面形状が長方形の試料収容室21が一体的に連設されている。その試料収容室21の底部22にサセプタ20が設置される。そのサセプタ20はX軸に垂直な断面は長方形であるが、その上面23はX軸に対して穏やかにZ軸正方向に傾斜している。そのサセプタ20の上面23に試料、即ち、長方形のサファイア基板50が設置されるが、そのサファイア基板50とそれに面するライナー管12の上部管壁24との間隙は、上底部で12mm、下底部で4mmである。

サセプタ20には操作棒26が接続されており、フランジ27を取り外してその操作棒28により、サファイア基板50を設置したサセプタ20を試料収容室21へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料収容室21からサセプタ20を取り出せるようになっている。

又、ライナー管12の上底部には、第1ガス管

28が開口し、第2ガス管29は一部で封止されて第1ガス管28を覆っている。そして、それらの両管28、29は同軸状に2重管構造をしている。第1ガス管28の第2ガス管29から突出した部分と第2ガス管29の側面部には、多数の穴30が開けられており、第1ガス管28と第2ガス管29により導入された反応ガスは、それぞれ、多数の穴30を介してライナー管12の内部に放出される。そして、そのライナー管12の内部で、両反応ガスは初めて混合される。

その第1ガス管28は第1マニホールド31に接続され、第2ガス管29は第2マニホールド32に接続されている。そして、第1マニホールド31にはNH<sub>3</sub>の供給系統Hとキャリアガスの供給系統Iとトリメチルガリウム（以下「TMG」と記す）の供給系統Jとトリメチルアルミニウム（以下「TMA」と記す）の供給系統Kとが接続され、第2マニホールド32にはキャリアガスの供給系統Lとジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）の供給系統Mとが接続されている。

又、石英管10の外周部には冷却水を循環させる冷却管33が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル34が配設されている。

又、ライナー管12はフランジ14を介して外部管35と接続されており、その外部管35からはキャリアガスが導入されるようになっている。

又、試料収容室21には、側方から導入管36がフランジ14を通過して外部から伸びており、その導入管36内に試料の温度を測定する熱電対43とその導線44、45が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

このような装置構成により、第1ガス管28で導かれたNH<sub>3</sub>とTMGとTMAとH<sub>2</sub>との混合ガスと、第2ガス管29で導かれたDEZとH<sub>2</sub>との混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管12により試料収容室21へ導かれ、サファイア基板50とライナー管12の上部管壁24との間で形成された間隙

を通過する。この時、サファイア基板50上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良質な結晶が成長する。

N型のAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N薄膜を形成する場合には、第1ガス管28だけから混合ガスを放出させれば良く、I型のAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N薄膜を形成する場合には、第1ガス管28と第2ガス管29とからそれぞれの混合ガスを放出させれば良い。I型のAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N薄膜を形成する場合には、ドーパントガスであるDEZは第1ガス管28から放出する反応ガスとサファイア基板50の近辺のライナー管12の内部で初めて混合されることになる。そして、DEZはサファイア基板50に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長するAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nにドーピングされて、I型のAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nが得られる。この場合、第1ガス管28と第2ガス管29とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板50の付近まで導かれるので、良好なドーピングが行われる。次に本装置を用いて、サファイア基板50上に

特開平2-229476(4)

次のようにして結晶成長をおこなった。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面を主面とする単結晶のサファイア基板50をサセプタ20に装着する。次に、 $H_2$ を0.3ℓ/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外筒管35を介してライナー管12に渡しなが、温度1100℃でサファイア基板50を気相エッチングした。次に温度を650℃まで低下させて、第1ガス管28から $H_2$ を3ℓ/分、 $NH_3$ を2ℓ/分、1.5℃のTMAを50cc/分で2分間供給した。

この成長工程で、第6図に示すように、AℓNのパッファ層51が約300Åの厚さに形成された。このパッファ層のRHEED像を測定した。その結果を第7図に示す。第7図のRHEED像から、結晶構造は非晶結晶、即ち、アモルファス、微結晶、多結晶となっていることが理解される。

又、上記装置を用いて他のサファイア基板上に成長温度650℃で膜厚を50～1000Å範囲で変化させて、各種のAℓNのパッファ層を形成した。そ

の時の表面のRHEED像を測定した。その結果を第8図(a),(b)に示す。膜厚が100Å以下だと単結晶性が強く、膜厚が500Å以上だと多結晶性が強くなっている。又、AℓNのパッファ層の膜厚が50～1000Å範囲の上記の各種の試料において、試料温度を970℃に保持し、第1ガス管28から $H_2$ を2.5ℓ/分、 $NH_3$ を1.5ℓ/分、1.5℃のTMAを100cc/分で50分間供給し、第9図に示すように、膜厚約7μmのN型のGaℓNから成るN層52をそれぞれ形成した。そして、このN層52のSEM像及びRHEED像を測定した。その結果を第10図(a),(b)、第11図(a),(b)に示す。SEM像の倍率は4100倍である。パッファ層51の膜厚が100Å以下だとN層52はピットの発生した状態となり、パッファ層51の膜厚が500Å以上においてもN層52は100Å以下と同じ状態となる。従って、結晶性の良いN層を得るには、AℓNのパッファ層51の膜厚は100～500Åの範囲が望ましい。

又、他の試料として、サファイア基板上に、既

厚300ÅのAℓNのパッファ層を成長温度を300～1200℃の範囲で変化させて、各種成長させた。そして、同様にAℓNのパッファ層のRHEED像を測定した。その結果を第12図(a),(b)に示す。このことから、成長温度が300℃以下であるとAℓNパッファ層の所望の膜厚が得られず、成長温度が900℃以上となるとAℓNの結晶化が進んでしまい所望の膜質が得られないことが分る。

更に、上記の膜厚300ÅのAℓNのパッファ層を成長温度300～1200℃の範囲で成長させた各種試料に対し、さらにAℓNのパッファ層上に、上記と同一条件で、膜厚約7μmのN型のGaℓNから成るN層を成長させた。そして、このN層のSEM像及びRHEED像を測定した。その結果を第13図(a),(b)、第14図(a),(b)に示す。SEM像の倍率は3700倍である。AℓNのパッファ層の成長温度を400℃より低くすると、N型のGaℓNから成るN層はピットが発生した結晶となり、AℓNのパッファ層の成長温度を900℃以上とすると、六角形のモホロジーをもつ結晶となる。その結果か

ら、結晶性の良いN層を得るには、AℓNのパッファ層の成長温度は400～900℃が望ましいことが分る。

尚、上記の実験により、AℓNのパッファ層の結晶構造は、無定形構造の中に、多結晶又は微結晶が存在したウルツァイト構造であるときに、その上に成長するGaℓN層の結晶性が良くなることが分かった。そして、その多結晶又は微結晶の存在割合は1～90%が良いことや、その大きさは0.1μm以下であることが望ましいことが分かった。このような結晶構造のAℓNのパッファ層の形成は、膜厚や成長温度が上記条件の他、反応ガス流量として1.5℃のTMAが0.1～1000cc/分、 $NH_3$ が100cc～10ℓ/分、 $H_2$ が1ℓ～50ℓ/分の範囲で行ったが、いずれもウルツァイト構造が得られた。

次に、発光ダイオードの作成方法について説明する。

次に本装置を用いて、第15図に示す構成に、サファイア基板60上に次のようにして結晶成長

特開平2-229476(5)

をおこなった。

上記と同様にして、単結晶のサファイア基板60上に、成長温度650℃で、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を3ℓ/分、NH<sub>3</sub>を2ℓ/分、15℃のTMAを500cc/分で1分間供給して350ÅのA&Nのバッファ層61を形成した。次に、1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板60の温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH<sub>2</sub>を2.5ℓ/分、NH<sub>3</sub>を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分で50分間供給し、膜厚約7μmのN型のGa<sub>0.5</sub>Nから成るN層62を形成した。そのN層62の形成されたサファイア基板60を気相成長装置から取り出し、N層62の主面にホトレジストを塗布して所定パターンのマスクを使って露光した後エッチングを行って所定パターンのホトレジストを得た。次に、このホトレジストをマスクにして膜厚100Å程度のSiO<sub>2</sub>膜63をパターン形成した。その後、ホトレジストを除去しSiO<sub>2</sub>膜63のみがパターン形成されたサファイア基板60を洗浄機、再度、サセ

プタ20に装着し気相エッチングした。そして、サファイア基板60の温度を970℃に保持し、第1ガス管28からは、H<sub>2</sub>を2.5ℓ/分、NH<sub>3</sub>を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分供給し、第2ガス管29からは、30℃のDEZを500cc/分で5分間供給して、1層のGa<sub>0.5</sub>Nから成るI層64を膜厚1.0μmに形成した。この時、Ga<sub>0.5</sub>Nの露出している部分は、単結晶のI層のGa<sub>0.5</sub>Nが成長しI層64が得られるが、SiO<sub>2</sub>膜63の上には多結晶のGa<sub>0.5</sub>Nから成る導電層65が形成される。その後、反応室20からサファイア基板60を取り出し、I層64と導電層65の上にアルミニウム電極66、67を蒸着し、サファイア基板60を所定の大きさにカットングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極66はI層64の電極となり、電極67は導電層65と極めて薄いSiO<sub>2</sub>膜63を介してN層62の電極となる。そして、I層64をN層62に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

このようにして得られた発光ダイオードは発光波長485nmで、光度10mcdであった。A&Nバッファ層を単結晶で形成したものに比べて、発光光度において、10倍の改善が見られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

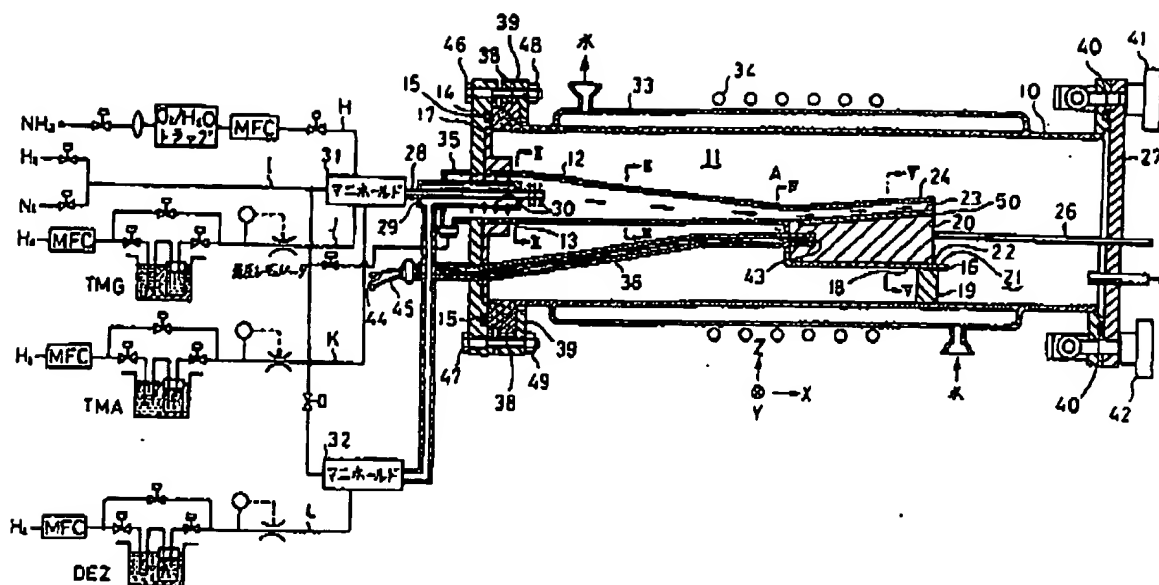
第1図は本発明を実施するのに使用した気相成長装置の構成図、第2図、第3図、第4図、第5図はその装置のライナー管の断面図、第6図は結晶成長される半導体の構成を示した断面図、第7図はA&Nのバッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、第8図はA&Nのバッファ層の膜厚を変化させたときのA&Nのバッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、第9図はN層Ga<sub>0.5</sub>N層の成長した半導体の構造を示した断面図、第10図、第11図はA&Nのバッファ層の膜厚を変化させて、そのバッファ層上に成長させたGa<sub>0.5</sub>N層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、及びRHEEDによる結晶構造を示した写真、第12図は成長温度を変化させて成長させたA&Nバッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、

第13図、第14図は成長温度を変化させて成長させた各層のA&Nバッファ層上に成長させたGa<sub>0.5</sub>N層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、及びRHEEDによる結晶構造を示した写真、第15図は発光ダイオードを作成する場合の結晶構造を示した断面図である。

- 10…石英管 12…ライナー管
- 20…サセプタ 21…試料設置室
- 28…第1ガス管 29…第2ガス管
- 50、60…サファイア基板
- 51、61…A&Nバッファ層
- 52、62…N層 53、63…I層
- 64…導電層 65、66…電極
- H…NH<sub>3</sub>の供給系統
- I…キャリアガスの供給系統
- J…TMGの供給系統 K…TMAの供給系統
- L…DEZの供給系統

特許出願人 豊田合成株式会社  
 代理人 新技術開発事業団

特開平2-229476(6)



第 1 図

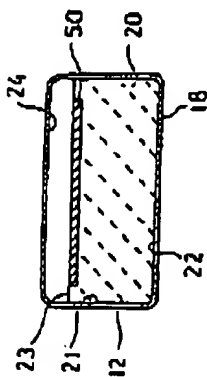
第 4 図



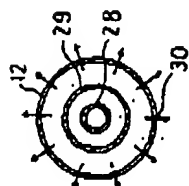
第 3 図



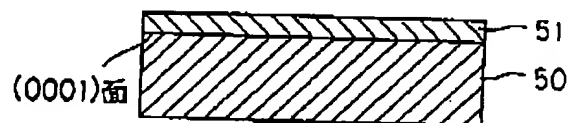
第 5 図



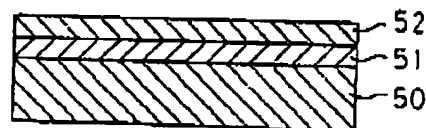
第 2 図



第 6 図



第 9 図





特開平2-229476(7)

第7図



第12図



(a) AlN薄膜 300°C



(b) AlN薄膜 1000°C

第8図



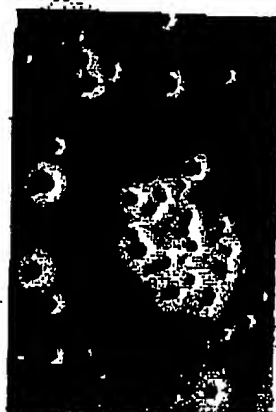
(a) AlN薄膜 50Å



(b) AlN薄膜 1000Å

特開平2-229476(8)

第10図



(a)  $\times 4100$   
AlNの膜厚 50Å

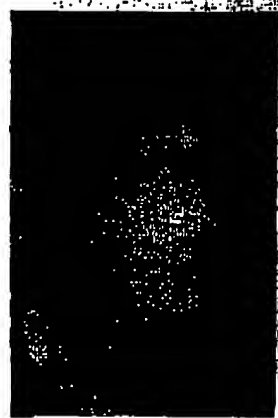


(b)  $\times 4100$   
AlNの膜厚 1000Å

第11図



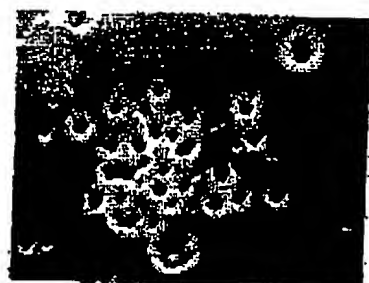
(a) AlNの膜厚 50Å



(b) AlNの膜厚 1000Å

特開平2-229476(Θ)

第13図



(a) x3700  
AlNの成長温度 350°C

第14図



(a) AlNの成長温度 350°C



(b) x3700  
AlNの成長温度 1000°C



(b) AlNの成長温度 1000°C

第15図

